

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COMO FERRAMENTA PARA DIFERENCIAÇÃO DE CHÁ VERDE DE AGRICULTURA ORGÂNICA E CONVENCIONAL

INFRARED SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR GREEN TEA DIFFERENTIATION OF ORGANIC AND CONVENTIONAL AGRICULTURE

Eiji Nitta Matsuura eiji@univap.br

Mestre em Bioengenharia pela Universidade do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Brasil). Professor na Universidade do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Brasil). Coordenador do curso de gastronomia da Universidade do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Brasil). Horista do Centro Universitário Senac

Andreza Ribeiro Simioni simioni@univap.br

Doutora em Química pela Universidade de São Paulo (São Paulo/Brasil). Professora e Coordenadora do Programa de Mestrado Profissional em Bioengenharia da Universidade do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Brasil)

Kumiko Koibuchi Sakane kumiko@univap.br

Doutora em Física pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (São José dos Campos/Brasil). Professora na Universidade do Vale do Paraíba (São José dos Campos/Brasil).

RT&T | a. 10 | n. 2 | p. 59-74 | jul./dez. 2019

Recebido em: 20 de outubro de 2017 | Aprovado em: 20 de março de 2018

Sistema de Avaliação: Double Blind Review | DOI: <https://doi.org/10.25112/rtt.v10i2.1968>

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar a espectroscopia no infravermelho associada com a análise estatística multivariada para diferenciar as quantidades de componentes químicos presentes em chás verdes de agricultura convencional e agricultura orgânica, observando as diferentes concentrações químicas de cada amostra, provenientes de um mesmo produtor. Os espectros de infravermelho das amostras analisadas demonstraram que existem bandas das amostras de chá verde de agricultura orgânica que são mais intensas comparadas com as de amostras de chá verde de agricultura convencional, sendo que a intensidade das bandas se relaciona com a quantidade dos componentes presentes na amostra analisada. A análise multivariada, PCA e análise de agrupamentos mostrou que as regiões de número de onda em 1450, 1365, 1320, 1145, 1030, 825 cm⁻¹, que representam principalmente os flavonoides e catequinas, apresentam picos mais intensos nas amostras de chá verde de agricultura orgânica quando comparadas com a de cultivo convencional. A combinação destas técnicas é rápida, econômica e eficaz, possibilitando um resultado seguro e de uso em todo tipo de cultivo.

Palavras-chave: Espectro. Análise multivariada. Orgânico. *Camellia sinensis*.

ABSTRACT

The objective of this work was to use infrared spectroscopy associated with multivariate statistical analysis to differentiate the quantities of chemical components present in green teas from conventional agriculture and organic agriculture, observing the different chemical concentrations of each sample, coming from the same producer. The infrared spectra of the analyzed samples showed that there are bands of the organic agriculture green tea samples that are more intense compared to the conventional agriculture green tea samples, and the intensity of the bands is related to the quantity of the components present in the sample. analyzed. Multivariate analysis, PCA and cluster analysis showed that the 1450, 1365, 1320, 1145, 1030, 825 cm⁻¹ wavelength regions, which represent mainly flavonoids and catechins, show more intense peaks in green tea samples. compared to conventional farming. The combination of these techniques is fast, inexpensive and effective, enabling a safe and useful result in all types of crops.

Keywords: Spectrum. Multivariate analysis. Organic. *Camellia sinensis*.

1 INTRODUÇÃO

O chá verde, produzido a partir das folhas da planta *Camellia sinensis* é, depois da água, a bebida não alcoólica mais consumida no mundo. Durante séculos, o chá tem sido considerado pelos orientais como uma bebida saudável, sendo utilizado na China há aproximadamente 3.000 anos, sendo este país o seu principal produtor (ZHU, 2019).

Nos últimos anos o consumo de chá, *Camellia sinensis*, vem aumentando em todo o mundo, sendo que o consumo mundial de chá aumentou 5,6% em 2010 – o ano mais recente para o qual existem dados disponíveis, para 4 milhões de toneladas, impulsionado pelo aumento rápido nos níveis de rendimentos per capita, especialmente na China, Índia e outras economias emergentes (BELTRAN, 2015). Em 2009 a China produziu 67500 toneladas de chá verde orgânico tanto para consumo interno quanto para o mercado externo. E esta agricultura vem se expandindo para outros países (BELTRAN, 2015).

O aumento do interesse do público brasileiro pelo chá verde fez com que a sua produção fosse ampliada, e com isso inúmeras marcas e tipos entraram no mercado nacional. Assim como na maioria dos países ocidentais, no Brasil, o chá verde é comercializado principalmente acondicionado em saquinhos de papel de filtro (sachê) (NISHIYAMA, 2010), e são comuns nas prateleiras dos supermercados tipos de chá verde com denominações como: agricultura convencional e orgânico.

O consumo de produtos orgânicos tem se caracterizado como um segmento diferenciado de mercado, no qual a segurança alimentar, aliada ao não uso de agrotóxicos constituem fatores que influenciam na decisão do consumidor, quando da opção de consumo, de forma que se vem crescendo a conscientização da sociedade em relação à importância dos produtos oriundos da agricultura orgânica (TESTA, 2018).

A finalidade primeira da certificação é fornecer aos consumidores a segurança que os produtos que compram são realmente produzidos organicamente. Ao mesmo tempo, a certificação é um requisito processual utilizado para identificar os produtos orgânicos que cumprem as normas de importação aplicáveis ao setor. O comércio de produtos orgânicos no Brasil é regido pela obrigatoriedade da certificação orgânica dos itens comercializados, exceto para os agricultores familiares que vendem os seus produtos diretamente aos consumidores finais (SANTOS, 2017).

O mercado brasileiro para os produtos orgânicos encontra-se em crescente ascensão, sendo que os maiores centros consumidores se encontram no sudeste do país. No entanto, nos últimos anos, seguindo uma tendência natural, esse mercado vem se expandido por todo o território brasileiro (SANTOS, 2016).

Com o desenvolvimento da ciência moderna e da tecnologia, a análise por espectroscopia no infravermelho está sendo amplamente utilizada nos mais diversos campos, como agricultura, alimentação, meio ambiente, biomedicina, por ser uma técnica rápida, fácil, sem necessidade de reagentes, livre de processos poluentes e com determinação simultânea de multicomponentes (SU, 2019).

A espectroscopia na região do infravermelho provou ser uma potente ferramenta analítica para análises de amostras na agricultura. É uma técnica não destrutiva de análise, com a vantagem de ser simples de operar, rápida, usa uma pequena quantidade de amostra e particularmente pelo uso de amostras sólidas (COZZOLINO, 2015; KUMAR, 2016).

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo e médio tem sido utilizada como ferramenta analítica rápida e precisa na determinação de diversos constituintes em alimentos (MAHESAR, 2019). As bandas no espectro vibracional indicam modos vibracionais de ligações químicas das moléculas e revelam diretamente informações sobre a composição bioquímica (BOKOBZA, 2019).

É importante observar que os modos vibracionais semelhantes absorvem a luz infravermelha de regiões semelhantes do espectro (HASHIMOTO, 2019). Certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características que permite fazer a identificação de estruturas (JUNG, 2018).

O chá verde contém substâncias potencialmente bioativas, incluindo flavonoides, amina, ácidos, vitaminas, cafeína e vários outros polissacarídeos. Tais variedades são possíveis de serem identificadas nos espectros, sendo que se houver alguma contaminação por pesticida ou variação na composição do chá verde será possível detectar no espectro (SIVAKUMAR, 2014).

Polifenóis é um nome coletivo para compostos derivados do ácido cinâmico, dentre os quais, um dos grupos é denominado de flavonoides, classificadas nos subgrupos: catequina simples (C), epicatequina (EC), galatoepicatequina (ECG), epigallocatequina (EGC), galatoepigallocatequina (EGCG) e galocatequina-galato (GCG) (LIMA, 2009). As catequinas, fórmula química: $C_{15}H_{14}O_6$, correspondem a aproximadamente, 26,7% dos compostos presentes no chá verde, das quais 11% são constituídos de EGCG, 10% de EGC, 2% de ECG, 2,5% EC e 15% de polifenóis não identificados (HU, 2018).

A técnica de análise estatística multivariada possibilita inferência sobre conjuntos de dados no nível de significância conhecido, permitindo assim ampla faixa de compreensão da distribuição geral dos resultados (ABOULWAFI, 2019). A análise multivariada vem sendo utilizada como método de análise discriminante e para rastrear diferenças entre amostras de alimentos (LIU, 2019).

A análise de componentes principais (PCA) encontra-se certamente entre as mais importantes ferramentas da análise multivariada, inclusive por constituir a base onde se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados. Como uma ferramenta de análise exploratória a PCA permite revelar a existência ou não de amostras anômalas, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras (BIANCOLILLO, 2018).

A espectroscopia no infravermelho próximo juntamente com o método da calibração multivariada tem sido aplicada para a análise da quantidade de catequinas e polifenóis no chá verde (PAULI, 2014).

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta para a distinção na composição química de chá verde proveniente de agricultura orgânica e convencional, possibilitando a identificação de constituintes diferenciais quando o cultivo é realizado de acordo com a legislação de agricultura orgânica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram compradas quatro amostras de chá verde, *Camellia sinensis*, de marcas diferentes em um hipermercado na cidade de São José dos Campos na data de 28 de agosto de 2016.

As amostras I-A e II-A correspondem ao fabricante "A", as amostras I-B e II-B correspondem ao fabricante "B". As amostras I-A e I-B são de agricultura convencional e as amostras II-A e II-B de agricultura orgânica. Todas as amostras do fabricante "A" foram produzidas em uma mesma cidade, mas em localidade distinta, o mesmo ocorre com as amostras do fabricante "B".

Com as técnicas de FT-IR de reflexão (UATR), foram obtidos quatro espectros, $n = 4$, de cada amostra, no total de 16 espectros na faixa dos 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} com 12 varreduras por espectros a temperatura controlada de 20°C , o espectrofotômetro utilizado foi o Spectrum Spotlight 400 FT-IR da Perkin Elmer.

Todas as amostras obtidas foram pré-processadas com o software Spectrum 5.3 (Perkin Elmer) e realizadas as correções de linha de base, suavização espectral utilizando o algoritmo Savitzky Golay (9 pontos), normalização e absorbância. Os espectros foram normalizados em relação a banda mais intensa em 1030 cm^{-1} .

Inicialmente os espectros foram analisados pela inspeção visual direta. A interpretação dos espectros pode ser feita pela observação de algumas bandas características para a confirmação da presença de grupos funcionais (BOKOBZA, 2019). A análise visual dos espectros obtidos das amostras de chá verde foi utilizada para a identificação de bandas de grupos químicos presentes em folhas de plantas.

Os espectros de amostras dos chás verdes de mesma marca com distinção quanto à certificação de agricultura orgânica e agricultura convencional foram comparadas entre si, com a finalidade de identificar diferenças espectrais principalmente nos contornos de banda que indicam a possível variação diferença entre um cultivar e outro.

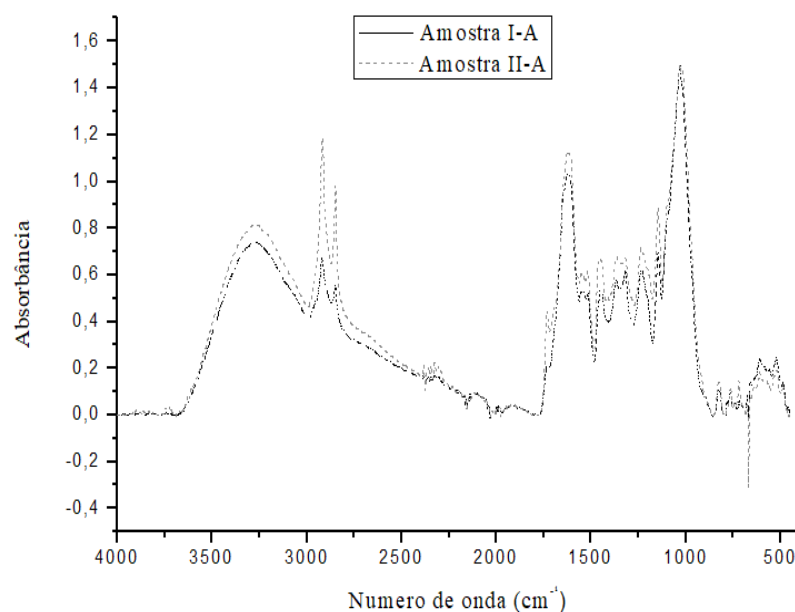
A análise estatística multivariada foi realizada utilizando-se componentes principais (PCA) e agrupamento hierárquico baseado na metodologia descrita por Aboulwafa e colaboradores (2019), com

auxílio do software Minitab 15. Foram utilizadas as três componentes principais, calculadas a partir da matriz de covariância, formada pelos dados espectrais contidos no intervalo de 3500 a 2450 cm^{-1} e 1770 a 680 cm^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os espectros do fabricante "A" estão representados da seguinte forma: amostra I-A, chá verde convencional e amostra II-A, chá verde orgânico (Figura 1).

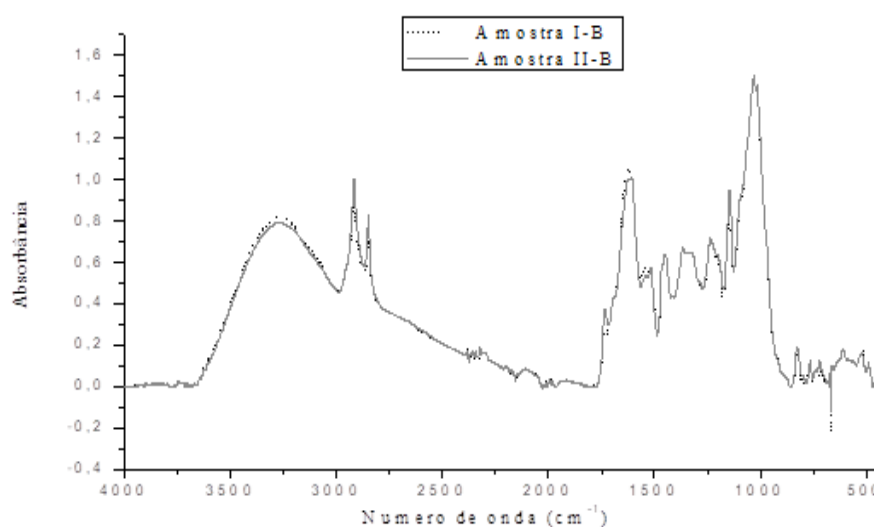
Figura 1 - Amostras do fabricante "A" sendo I-A agricultura convencional e II-A agricultura orgânica.



Fonte - os autores (2019).

Os espectros do fabricante "B" estão representados da seguinte maneira: amostra I-B chá verde de agricultura convencional e amostra II-B chá verde de agricultura orgânica (Figura 2).

Figura 2 - Amostras do fabricante "B" sendo I-B agricultura convencional e II-B agricultura orgânica.



Fonte - os autores.

De acordo com as figuras 1 e 2, existem bandas das amostras de chá verde de agricultura orgânica que são mais intensas comparadas com as de amostras de chá verde de agricultura convencional. É importante ressaltar que a intensidade das bandas se relaciona com a quantidade das componentes presentes na amostra analisada (BOKOBZA, 2019).

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho indica alterações no estado de energia vibracional da molécula. Cada pico num espectro de infravermelho corresponde a um grupo funcional particular que por sua vez, podem ser formadas por diferentes combinações entre átomos ou número de elétrons compartilhados (ex. ligações simples, dupla ou tripla) (WALLACE, 2015). Na Tabela 1 está apresentada a atribuição dos modos vibracionais e dos compostos mais representativos presentes no chá verde.

Tabela 1 - Modos vibracionais e suas atribuições aproximadas.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional e atribuição aproximada
~2920	Estiramento simétrico do CH ₃ principalmente de lipídios e flavonoides
~2850	Estiramento simétrico CH ₂ do lipídio e cafeína.
~1730	Estiramento C=O, Pectina.
~1625	Deformação do N-H e estiramento do C-N de proteínas do grupo Amida I, teanina.
~1450	Deformação assimétrica do CH ₃ e CH ₂ para proteína, lipídios, lignina e flavonoide.
~1365	Deformação simétrica do CH ₃ principalmente de pectina e flavonoide.
~1320	Estiramento simétrico do COO ⁻ devido a proteínas, lipídios, clorofila e flavonoide
~1145	Estiramento assimétrico C-O-C de celulose e clorofila.
~1030	Estiramento OH e C-OH de polissacarídeo, lignina.
~825	Deformação fora do plano de CH de flavonoide.
~760	Deformação fora do plano de CH de flavonoide.

Fonte - os autores.

As bandas de estiramento C-H dos compostos alifáticos ocorrem na região entre 3000 a 2700 cm⁻¹. Apresentam intensidades médias e alargamentos moderados de bandas. É possível verificar a presença de absorção de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H dos grupos CH₃ e CH₂.

De acordo com a literatura, a banda em 2920 cm⁻¹ é atribuída como sendo modo vibracional do estiramento simétrico da ligação C-H do CH₃, principalmente, lipídios e flavonoides (GORGULU, 2007; TAVARES, 2012; SIVAKUMAR, 2014; TONDI, 2015).

A banda em 2850 cm⁻¹ corresponde ao modo vibracional do estiramento simétrico da ligação C-H do CH₂ correlacionado principalmente com lipídios e cafeínas (TAVARES, 2012; SIVAKUMAR, 2014; SENTHIKUMAR, 2017).

A região 1800 a 800 cm⁻¹, considerada a impressão digital do composto, encontram-se grupos contendo carbonila C=O; amida I, CH₃; CH₂; COO⁻; C-O; C-N, C-H, correlacionada principalmente com lipídios, proteínas, diferentes conformações de estruturas secundárias de proteínas, pectinas, ligninas e flavonoides (SENTHIKUMAR, 2017).

A banda em 1730 cm⁻¹ corresponde as vibrações do estiramento do éster saturado C=O principalmente fosfolipídios e pectina (GORGULU, 2007; TAVARES, 2012).

A banda de amida I absorve em 1625cm^{-1} que representa vibrações acopladas do estiramento C=O, estiramento C-N, deformação angular N-H, atribuída como proteína (β -folha) (SIVAKUMAR, 2014; KASIM, 2014; SONG, 2015; TONDI, 2015; SENTHIKUMAR, 2017).

A banda em 1450 cm^{-1} é atribuída como vibrações das deformações angulares assimétricas dos CH_3 e CH_2 para proteína, lipídios, lignina e flavonoide (GORGULU, 2007; SONG, 2015; TONDI, 2015; SENTHIKUMAR, 2017).

Song (2015) e Tondi (2015) atribuem a banda em 1365 cm^{-1} como modo vibracional das deformações angulares simétricas no plano do CH_3 principalmente de pectina e flavonoide.

Em 1320 cm^{-1} surge a vibração do estiramento simétrico do COO^- devido a proteínas, lipídios e flavonoide (SIVAKUMAR, 2014; SONG, 2015; TONDI, 2015). As bandas em 1450 ; 1365 e 1320 cm^{-1} apresentam intensidades médias, no entanto, traz importantes informações em relações as estruturas biomoleculares, as quais são sensíveis a alterações dos microambientes que se encontram. As intensidades, o contorno e a posição de bandas alteram com as influências externas (PAZ, 2019).

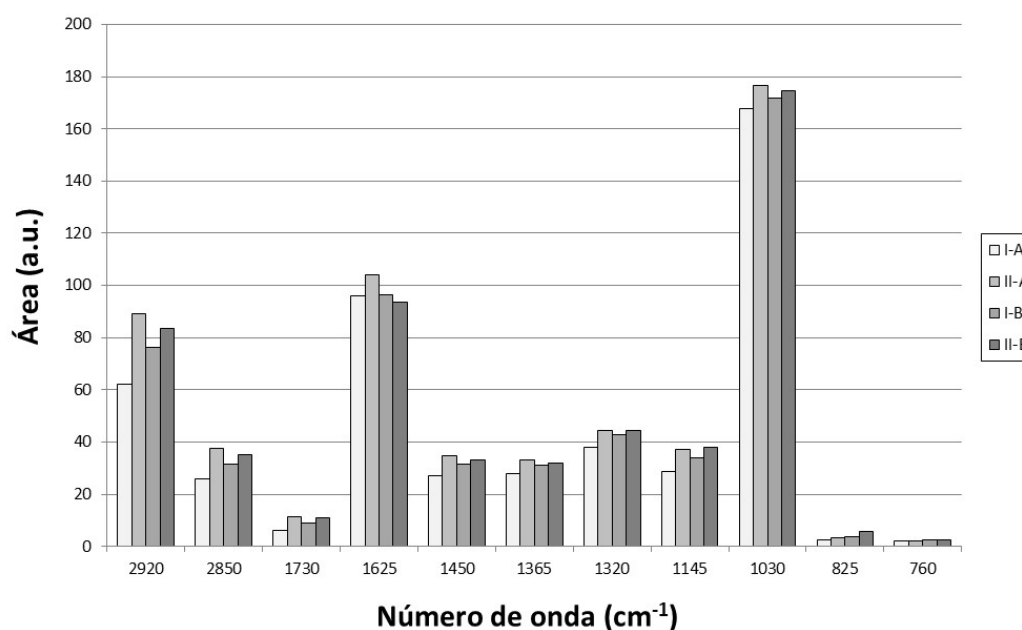
A banda em 1145 cm^{-1} corresponde as vibrações do estiramento assimétrico C-O-C de celulose e/ou clorofila. A intensidade desta banda aumenta conforme a coloração verde da folha torna-se mais forte em concordância com as atribuições relatadas na literatura (GORGULU, 2007; KASIM, 2014; TONDI, 2015; SENTHIKUMAR, 2017). A intensidade integrada da banda em absorbância se relaciona com a concentração presente da amostra (ZHANG, 2007).

A banda mais intensa no espectro infravermelho de chá verde é encontrada em 1030 cm^{-1} que corresponde aos modos vibracionais do estiramento OH e C-OH de polissacarídeo, lignina (SIVAKUMAR, 2014; KASIM, 2014; SONG, 2015; TONDI, 2015; SENTHIKUMAR, 2017).

As bandas em 825 e 760 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais de deformação angular fora do plano de CH dos polifenóis de flavonoides conforme sugerido por Oliveira e colaboradores (2016).

Para medidas quantitativas é realizado o cálculo das áreas das bandas em absorbância. A lei de Beer-Lambert expressa a relação direta entre o valor de absorbância de uma banda e o número de moléculas. O valor de absorbância é obtido considerando a distância vertical da linha de base até o pico de uma determinada banda (KASIM, 2014). Com base na tabela de atribuição e modos vibracionais dos componentes mais representativos do chá verde foi realizado o cálculo de área destas regiões para a quantificação dos compostos (Figura 3).

Figura 3 - Área das regiões representativas do chá verde, indicando a concentração dos compostos.



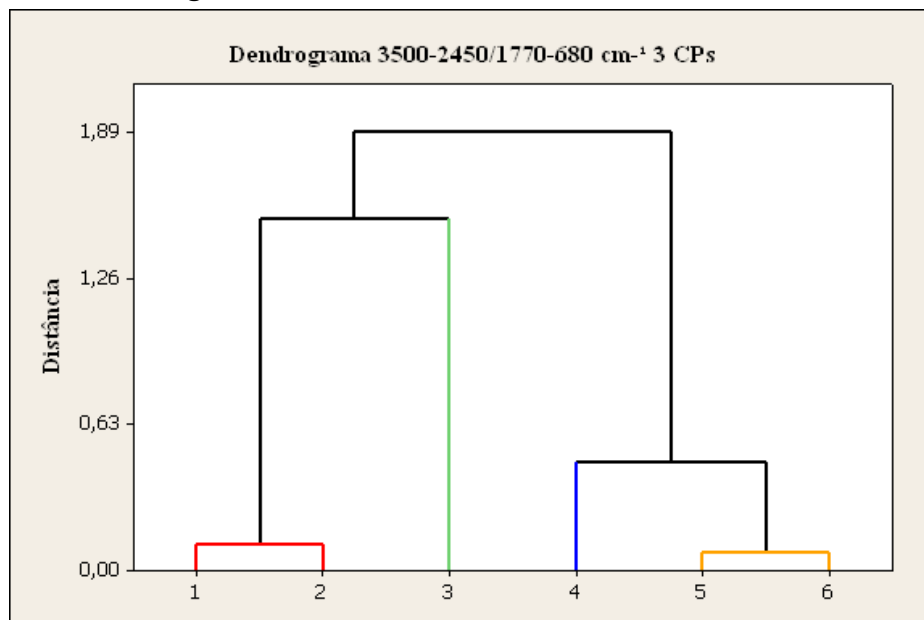
Fonte - os autores.

Para a análise por componentes principais (PCA) um pré-processamento nos dados foi necessário para atribuir pesos equivalentes aos dados espectrais das amostras. A análise estatística multivariada estuda simultaneamente conjunto de variáveis que possuem ou não relação de interdependência. Dentre várias aplicações, a análise multivariada tem sido utilizada na diferenciação e caracterização de plantas e de microorganismos pela espectroscopia no infravermelho FTIR (HAN, 2018; DINANT, 2019).

Para a análise de agrupamento foi utilizado para medida de similaridade, a distância euclidiana, como algoritmo para o agrupamento hierárquico, o Ward, e o nível de similaridade igual a 90 % para determinação do número de agrupamentos a serem formados.

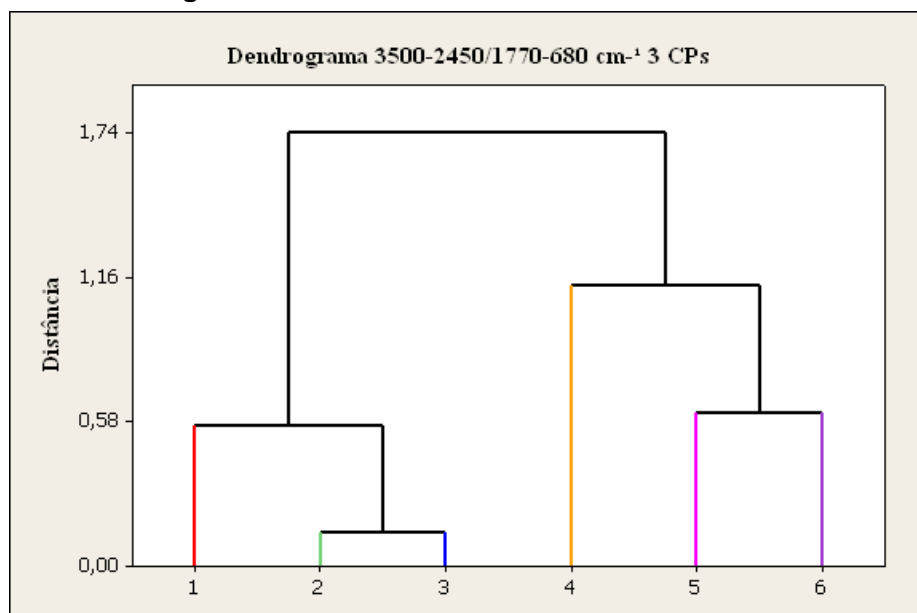
Os resultados destas análises são mostrados através do dendrograma (Figuras 4 e 5).

Figura 4 - Amostra I-A: 1, 2 e 3. Amostra II-A: 4, 5 e 6.



Fonte - os autores.

Figura 5 - Amostra I-B: 1, 2 e 3. Amostra II-B: 4, 5 e 6.



Fonte - os autores.

Na região onde é caracterizada a impressão digital do composto, que é definida como a região que caracteriza a presença dos principais compostos químicos da amostra (TISTAERT, 2011), é observada diferenças nas intensidades de determinados compostos, para esta análise foram escolhidas as regiões de número de onda aproximada 1450, 1365, 1320, 1145, 1030, 825 cm^{-1} , estas regiões representam principalmente os flavonoides, catequinas (LEE, 2019). Os picos destas regiões nas amostras de chá verde de agricultura orgânica foram mais intensos do que apresentados nas amostras de chá verde de cultivar convencional.

Com a interpretação do dendrograma, conforme as figuras 4 e 5, foi possível afirmar que as amostras de chá verde orgânico são diferentes das amostras de chá verde de agricultura convencional, mesmo sendo cultivado em uma mesma região. O fato de possuir um manejo de solo e controle de agrotóxico distinto da produção do chá verde sem certificação orgânica pode estar relacionado a concentração diferente dos compostos químicos encontrados em cada um dos cultivos. Nas bandas aproximadas de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} de todas as amostras é possível observar que nas amostras de chás de agricultura orgânica possui mais lipídio se comparadas às amostras de agricultura convencional. Bagch e colaboradores (2015), demonstraram que experimentos de campo conduzidos usando práticas de agricultura orgânica apresentam melhora da saúde do solo, disponibilidade de micronutrientes que, em termos, melhoraram o rendimento das culturas e a qualidade do chá. Além disso, o conteúdo de compostos fenólicos secundários como fenólicos totais foi maior quando o chá foi cultivado organicamente.

Outra questão observada é que por serem da mesma espécie, *Camellia sinensis*, os chás analisados apresentaram as mesmas características em seus espectros, ou seja, independentemente do tipo de plantio e cultivo as quatro amostras apresentaram a mesma composição, diferenciando apenas nas quantidades dos compostos.

Com relação ao custo para o consumidor final, cada amostra apresenta valores distintos por grama: amostra I-A - R\$ 0,26; amostra II-A - R\$ 0,47; amostra I-B - R\$ 0,23; amostra II-B - R\$ 0,11. É interessante observar que as amostra I-A e II-A são de mesma marca e compradas em um mesmo local, mas o chá verde com certificação orgânica (amostra II-A) é mais caro. No caso das amostras I-B e II-B ocorreu o inverso a amostra orgânica é mais barata. A questão da variação de preço para produto de agricultura orgânica para o consumidor final depende da marca.

4 CONCLUSÕES

A espectroscopia infravermelha possibilitou uma nova discussão sobre a questão de produtos com certificação orgânica e de agricultura convencional, que demonstra realmente quais são os componentes que o chá verde possui a mais ou a menos quando ele é cultivado de acordo com a legislação de agricultura orgânica. O uso do cálculo de área nos espectros infravermelhos em absorbância e da análise estatística multivariada são ferramentas que auxiliam na análise de alimentos e suas composições, a grande vantagem é a rapidez e precisão destas técnicas podendo ser utilizadas nas demais áreas da agricultura por órgãos fiscalizadores, diminuindo fraudes e esclarecendo melhor o consumidor final.

REFERÊNCIAS

- ABOULWABA, M. M.; YOUSSEF, F. S.; GAD, H. A.; SARKER, S. D.; NAHAR, L.; AL-AZIZIA, M. M.; ASHOURAC, M. L. Authentication and discrimination of green tea samples using UV-vis, FTIR and HPLC techniques coupled with chemometrics analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 164, n. 1, p. 653-658, 2019.
- BELTRAN, B. C. A.; GUANDALINI, V. R. Functional nutritional aspects of green tea on human health. **Nutrição Brasil**, v. 14, n. 3, 161-166, 2015.
- BIANCOLILLO, A.; MARINI, F. Chemometric Methods for Spectroscopy-Based Pharmaceutical Analysis. **Frontiers in Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 1-14, 2018.
- BOKOBZA, L. Some Applications of Vibrational Spectroscopy for the Analysis of Polymers and Polymer Composites. **Polymers**, v. 11, p. 1159-1172, 2019.
- COZZOLINO, D. Infrared Spectroscopy as a Versatile Analytical Tool for the Quantitative Determination of Antioxidants in Agricultural Products, Foods and Plants. **Antioxidants**, v. 4, n. 1, 482-497, 2015.
- DINANT, S.; WOLFF, N.; DE MARCO, F.; VILAINE, F.; GISSOT, L.; AUBRY, E.; SANDT, C.; BELLINI, C.; HIR, R. L. Synchrotron FTIR and Raman spectroscopy provide unique spectral fingerprints for Arabidopsis floral stem vascular tissues. **Journal of Experimental Botany**, v. 70, n. 3, p. 871-884, 2019.
- GORGULU, S.T.; DOGAN, M.; SEVERCAN, F. the characterization and differentiation of higher plants by fourier transform infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 61, n. 3, p. 300-308, 2007.

HAN, Y.; JIAN, L.; YAO, Y.; WANG, X.; HAN, L.; LIU, X. Insight into Rapid DNA-Specific Identification of Animal Origin Based on FTIR Analysis: A Case Study. **Molecules**, v. 23, n. 1, p. 2842-2856, 2018.

HASHIMOTO, K.; BADARLA, V. R.; KAWAI, A.; IDEGUICH, T. Complementary vibrational spectroscopy. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 4411-4417, 2019.

HU, J.; WEBSTER, D.; CAO, J.; SHAO, A. The safety of green tea and green tea extract consumption in adults—Results of a systematic review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 95, n. 1, p. 412-433, 2018.

JUNG, M. R.; HORGENA, F. D.; ORSKIB, S. V.; RODRIGUEZ, V.; BEERSB, K. L.; BALAZSC, G. H.; JONES, T. T.; WORKD, T. M.; BRIGNACE, K. C.; ROYERF, S. J.; HYRENBACHA, K. D.; JENSENA, B. A.; LYNCH, J. M. Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, n. 1, p. 704-716, 2018.

SIVAKUMAR, S.; KHATIWADA, C. P.; SIVA-SUBRAMANIAN, J.; JINI, P.; PRABU, N.; VENKA-TESON, A.; SOUNDARARAJAN, P. FT-IR study of green tea leaves and their diseases of Arunachal Pradesh, North East, India. **The Pharmaceutical and Chemical Journal**, v. 1, n. 3, p. 17-24, 2014.

KASIM, N. E.; ABOURAYYA, M. S.; ELBAHY, G. M. S.; MAHMOUD, T. M. Using Infrared Absorption Spectroscopy in Studying Nitrogen, Chlorophyll and Starch Contents in Manzanillo Olive Leaves Before Harvest Stage. **World Applied Sciences Journal**, v. 31, n. 7, P. 1337-1340, 2014.

KUMAR, S.; LAHLALI, R.; LIU, X.; KARUNAKARAN, C. Infrared spectroscopy combined with imaging: A new developing analytical tool in health and plant science. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 51, n. 6, p. 466-483, 2016.

LEE, M. K.; KIM, H. W.; LEE, S. H.; KIM, Y. J.; ASAMENEW, G.; CHOI, J.; LEE, J. W.; JUNG, H. A.; YOO, S. M.; KIM, J. B. Characterization of catechins, theaflavins, and flavonols by leaf processing step in green and black teas (*Camellia sinensis*) using UPLC-DAD-QToF/MS. **European Food Research and Technology**, v. 245, n. 5, p. 997-1010, 2019.

LIU, G.; MA, F.; LIU, G.; ZHAO, H.; GUO, J.; CAO, J. Application of Multivariate Statistical Analysis to Identify Water Sources in A Coastal Gold Mine, Shandong, China. **Sustainability**, v. 11, n. 1, p. 3345-3362, 2019.

MAHESAR, S. A.; LUCARINI, M.; DURAZZO, A.; SANTINI, A.; LAMPE, A. I.; KIEFER, J. Application of Infrared Spectroscopy for Functional Compounds Evaluation in Olive Oil: A Current Snapshot. **Journal of Spectroscopy**, v. 2019, n. 1, 1-11, 2019.

NISHIYAMA, M.F.; COSTA M. A. F.; COSTA, A. M.; SOUZA C. G. M.; BÔER C. G.; BRACHT C.K.; PERALTA R.M. Brazilian green tea (*Camellia sinensis* var *assamica*): effect of infusion time, mode of packaging and preparation on the extraction efficiency of bioactive compounds and on the stability of the beverage. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 191-196, 2010.

OLIVEIRA, R. N.; MANCINI, M. C.; OLIVEIRA, F. C. S.; PASSOS, T. M. P.; QUILTY, B.; THIRÉ, R. M. S. M.; MCGUINNESS, G. B. FTIR analysis and quantification of phenols and flavonoids of five commercially available plants extracts used in wound healing. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p. 767-779, 2016.

PAULI, E. D.; MALTA, G. B.; SANCHEZ, P. M.; MOREIRA, I. C.; SCARMINI, I. S. Mixture design analysis of solvent extractor effects on epicatechin, epigallocatechin gallate, epigallocatechin and antioxidant activities of the *Camellia sinensis* L. leaves. **Analytical Chemistry Research**, v. 2, n. 1, p. 23-29, 2014.

PAZ, Y. Transient IR spectroscopy as a tool for studying photocatalytic materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 31, n. 1, p. 503004-503025, 2019.

SANTOS, D. E.; HIGGINS, S. S. A construção de um regime de qualidade no mercado brasileiro de produtos orgânicos. **Política & Sociedade**, v.15, n. 33, p.131-159, 2016.

SANTOS, L.; ZELIMAR, B.; SCHMIDT, C.; STADUTO, J. Políticas Públicas para o Comércio de Produtos Orgânicos no Brasil. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 40, n. 2, 447-459, 2017.

SENTHIKUMAR, S. R.; SIVAKUMAR, T.; ARULMOZHI, K. T.; MYTHILI, N. FT-IR analysis and correlation studies on the antioxidant activity, total phenolics and total flavonoides of Indian commercial teas (*Camellia sinensis* L.) – A novel approach. **International Research Journal of Biological Sciences**, v. 6, n. 3, p. 1-7, 2017.

SIVAKUMAR, S.; KHATIWADA, C. P.; SIVA-SUBRAMANIAN, J.; JINI, P.; PRABU, N.; VENKA-TESON, A.; SOUNDARARAJAN, P. FT-IR study of green tea leaves and their diseases of Arunachal Pradesh, North East, India. **The Pharmaceutical and Chemical Journal**, v. 1, n. 3, p. 17-24, 2014.

SONG, H. J.; KIM, Y. D.; JEONG, M. J.; AHN, M. S.; KIM, S. W.; LIU, J. R.; CHOI, M. S. Rapid selection of theanine-rich green tea (*Camellia sinensis* L.) trees and metabolites profiling by Fourier Transform near-infrared (FT-IR) spectroscopy. **Plant biotechnology Reports**, v. 9 n. 1, p. 55-65, 2015.

SU, W. H.; SUN, D. W. Mid-infrared (MIR) Spectroscopy for Quality Analysis of Liquid Foods. **Food Engineering Reviews**, v. 11, n. 3, p. 142-158, 2019.

TAVARES, K. M.; PEREIRA, G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C.; RODARTE, M. P.; GUERREIRO, M. C. Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicada à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1164-1168, 2012.

TESTA, F.; SARTI, S.; FREY, M. Are green consumers really green? Exploring the factors behind the actual consumption of organic food products. **Business Strategy and the Environment**. v. 1, n. 1, 1-12, 2018.

TISTAERT, C.; DEJAEGHER, B.; HEYDEN, Y. V. Chromatographic separation techniques and data handling methods for herbal fingerprints: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 690, p.148-161, 2011.

TONDI, G.; LINK, M.; OO, C.W.; PETUTSCHNIGG, A. A Simple Approach to Distinguish Classic and Formaldehyde-Free Tannin Based Rigid Foams by ATR FT-IR. **Journal of Spectroscopy**, v. 2015, n. 1, p.1-8, 2015.

WALLACE, V. M.; DHUMAL, N. R.; ZEHENTBAUER, F. M.; KIM, H. J.; KIEFER, J. Revisiting the Aqueous Solutions of Dimethyl Sulfoxide by Spectroscopy in the Mid- and Near-Infrared: Experiments and Car-Parrinello Simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 1, p. 14780-14789, 2015.

ZHANG, M.; SALJE, E. K. H.; CARPENTER, M. A.; WANG, J. Y.; GROAT, L. A.; LAGER, G. A.; WANG, L.; BERAN, A.; BISMAYER, U. Temperature dependence of IR absorption of hydrous/hydroxyl species in minerals and synthetic materials. **American Mineralogist**, v. 92, n. 1, p. 1502-1517, 2007.

ZHU, Ming-Zhu; WEN, Beibei; WU, ao; LI, Juan; LIN, Haiyan; LI, Qin; LI, Yinhua; HUANG, Jianan; LIU, Zhonghua. The quality controlo f tea by near-infrared reflectanece (NIR) spectroscopy and chemometrics. **Journal of Spectroscopy**, v. 2019, n. 1, p.1-11, 2019.